

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年3月28日 (28.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/24967 A1

(51) 国際特許分類: C22C 19/07, C22F 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08104

(22) 国際出願日: 2001年9月18日 (18.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-282868 2000年9月19日 (19.09.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
発条株式会社 (NHK SPRING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦三丁目10番地
Kanagawa (JP).

藤繁美 (SATO, Shigemi) [JP/JP]; 〒236-0004 神奈川県
横浜市金沢区福浦三丁目10番地 日本発条株式会
社 Kanagawa (JP). 植田茂紀 (UETA, Shigeki) [JP/JP]; 〒
478-0035 愛知県知多市大草四方田48番地1 Aichi (JP).
野田俊治 (NODA, Toshiharu) [JP/JP]; 〒507-0826 岐阜
県多治見市脇之島町4丁目26-11 Gifu (JP). 岡部道生
(OKABE, Michio) [JP/JP]; 〒478-0044 愛知県知多市旭
桃台137番地 Aichi (JP).

(74) 代理人: 末成幹生 (SUENARI, Mikio); 〒104-0031 東京
都中央区京橋二丁目6番14号 日立第6ビル4階 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, ES, FR, GB, SE).

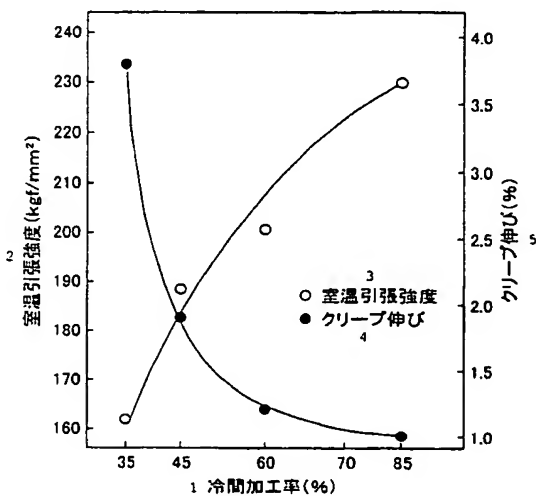
添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千葉晶彦 (CHIBA,
Akihiko) [JP/JP]; 〒020-0066 岩手県盛岡市上田4丁目
3-5 Iwate (JP). 武田士郎 (TAKEDA, Shirou) [JP/JP]; 〒
024-0333 岩手県北上市和賀町長沼6-84-7 Iwate (JP). 佐

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CO-NI BASE HEAT-RESISTANT ALLOY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: Co-Ni基耐熱合金およびその製造方法



- 1...COLD WORKING PERCENTAGE (%)
- 2...TENSILE STRENGTH AT ROOM TEMPERATURE (kgf/mm²)
- 3...TENSILE STRENGTH AT ROOM TEMPERATURE
- 4...CREEP ELONGATION
- 5...CREEP ELONGATION (%)

(57) Abstract: A Co-Ni base heat-resistant alloy having the chemical composition, in wt %: C: 0.05 % or less, Si: 0.5 % or less, Mn: 1.0 % or less, Ni: 25 to 45 %, Cr: 13 % or more and less than 18 %, Mo + 1/2W (one or more of Mo and W): 7 to 20 %, Ti: 0.1 to 3.0 %, Nb: 0.1 to 5.0 %, Fe: 0.1 to 5.0 %, and balance: Co and inevitable impurities.

WO 02/24967 A1

[続葉有]



(57) 要約:

重量%で、C : 0.05%以下、Si : 0.5%以下、Mn : 1.0%以下、Ni : 25~45%、Cr : 13~18未満%、MoとWの1種または2種でMo + 1/2W : 7~20%、Ti : 0.1~3.0%、Nb : 0.1~5.0%およびFe : 0.1~5.0%を含有し、残部がCoおよび不可避免的不純物からなるCo-Ni基耐熱合金である。

明細書

C o - N i 基耐熱合金およびその製造方法

技術分野

本発明は、C o - N i 基耐熱合金およびその製造方法、詳細にはエンジン排気系、ガスタービン周辺などの高温に曝される部位で使用されるばね、ボルトなどに使用されるC o - N i 基耐熱合金およびその製造方法に関する。

背景技術

従来、エンジン排気系、ガスタービン周辺などの高温にさらされる部位で使用される耐熱部品は、インコネル X-750 (N i : 73.0%、C r : 15.0%、A l : 0.8%、T i : 2.5%、F e : 6.8%、M n : 0.70%、S i : 0.25%、C : 0.04、N b + T a : 0.9%)、インコネル 718 (N i : 53.0%、C r : 18.6%、M o : 3.1%、A l : 0.4%、T i : 0.9%、F e : 18.5%、M n : 0.20%、S i : 0.18%、C : 0.04、N b + T a : 5.0%) などのN i 基超耐熱合金を用いて製造されていた。

これらのN i 基超耐熱合金は、 γ' (N i₃(A l, T i, N b)) および γ'' (N i₃N b) を析出させることによって強化するものである。しかし、600℃以上の高温で長時間使用すると、過時効により γ' および γ'' が粗大化して強度が低下するという欠点があった。また、ばね、ボルトなどの常に応力がかかっている部品では応力緩和が大きく、本来の部品に要求される性能が保持できなくなってしまうという問題があった。

本発明は、上記N i 基超耐熱合金より高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい耐熱合金およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明者らは、Ni基超耐熱合金より高強度であり、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい耐熱合金について種々調査、研究をしていたところ、耐熱合金としてCo-Ni-Cr系合金があること、このCo-Ni-Cr系合金は、積層欠陥エネルギーが非常に低いため冷間または温間加工を施すことにより、Mo, Fe, Nbなどの溶質元素が拡張転位の積層欠陥に偏析して転位運動を妨げるため、高い加工硬化能が発現すること、冷間または温間加工に続いて加工ひずみを残留させたまま時効するとなお一層強化することができるとの知見を得た。

また、上記のような強化機構をもつ合金として特開平10-140279号公報に記載されている合金などがあるが、高温強度がまだ十分でないので、この合金のMo, Fe, Nbなどの溶質元素を増量して強化を図ると σ 相が析出してしまい加工性および靱性が低下してしまうこと、その対策としてCrを750℃以下の耐熱環境で使用するのに必要な最低限レベルにすれば、Mo, Fe, Nbなどの溶質元素を増量しても σ 相の析出を抑制することができること、Wを添加することで、さらに高強度化が可能であることなどの知見を得た。

本発明は、これらの知見に基づいて発明をされたものである。なお、以下の説明において「%」は重量%を意味するものとする。

すなわち、本発明のCo-Ni基耐熱合金は、C: 0.05%以下、Si: 0.5%以下、Mn: 1.0%以下、Ni: 25~45%、Cr: 13~18未満%、MoとWの1種または2種で $Mo + 1/2W$: 7~20%、Ti: 0.1~3.0%、Nb: 0.1~5.0%およびFe: 0.1~5.0%を含有し、残部がCoおよび不可避免的不純物からなることを特徴としている。

本発明では、さらに、REM (Y, Ce、ミッシュメタルなどの希土類元素の1種または2種以上): 0.007~0.10%や、B: 0.001~0.010%、Mg: 0.0007~0.010%およびZr: 0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有すると好適である。

また、本発明のCo-Ni基耐熱合金の製造方法は、C: 0.05%以下、Si: 0.5%以下、Mn: 1.0%以下、Ni: 25~45%、Cr: 13~18未満%、MoとWの1種または2種で $Mo + 1/2W$: 7~20%、Ti: 0.

1～3.0%、Nb：0.1～5.0%およびFe：0.1～5.0%を含有し、残部がCoおよび不可避免的不純物からなる合金を1000～1200℃で同溶化熱処理を施した後または上記温度での熱間加工を施した後、加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、その後500～800℃で0.1～50時間の時効熱処理を施すことを特徴としている。

また、上記製造方法においても、合金にREM（Y、Ce、ミッシュメタルなどの希土類元素の1種または2種以上）：0.007～0.10%や、B：0.001～0.010%、Mg：0.0007～0.010%およびZr：0.001～0.20%のうちの1種または2種以上を含有すると好適である。

次に、本発明のCo-Ni基耐熱合金およびその製造方法において成分組成を上記のように限定した理由を説明する。

C：0.05%以下

Cは、NbやTiと結合して炭化物を形成し、固溶化熱処理時の結晶粒の粗大化を防止するとともに、粒界の強化に寄与するので、そのために含有する元素である。それらの効果を得るためには、好ましくは0.005%以上含有させる必要があるが、0.05%、より厳格には0.03%より多く含有させると靱性および耐食性を低下させるとともに、転位を固着させる元素、例えばMoと炭化物を形成するので、結果として転位の固着効果を阻害することになるので、その含有量を0.05%以下とする。好ましい範囲は0.005～0.03%である。

Si：0.5%以下

Siは、脱酸剤として有効であるので、そのために含有させる元素であるが、0.5%、好ましくは0.3%を超えて含有させると靱性を低下させるので、その含有量を0.5%以下とする。好ましい含有量は0.3%以下である。

Mn：0.1～1.0%

Mnは、脱酸剤として有効であり、また積層欠陥エネルギーを低下させて加工硬化能を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには、0.1%、好ましくは0.25%以上含有させる必要があるが、1.0%、より厳格には0.7%を超えて含有させると、耐食性を低下させるので、その含有範囲を0.1～1.0%とする。好ましい範囲は0.25～0.7%で

ある。

Ni : 25 ~ 45 %

Ni は、マトリックスであるオーステナイトを安定化させる元素であり、合金の耐熱性および耐食性を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには25%、好ましくは27%以上含有させる必要があるが、45%、より厳格には33%を超えると加工硬化能を低下させるので、その含有範囲を25 ~ 45%とする。好ましい範囲は27 ~ 33%である。

Cr : 13%以上18%未満

Cr は、耐熱性および耐食性を改善させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには13%、好ましくは14.5%以上含有させる必要があるが、18%以上の場合、より厳格には17%を超えると σ 相を析出しやすくなるので、その含有範囲を13 ~ 18%未満とする。好ましい範囲は14.5 ~ 17%である。

Mo + 1/2W : 7 ~ 20 %

Mo および W は、マトリックスに固溶してこれを強化し、加工硬化能を向上させるので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためには7%、好ましくは9%以上含有させる必要があるが、Mo の含有量と W の含有量の2分の1の総量が20%、より厳格には16%を超えると σ 相が析出するので、その含有範囲を7 ~ 20%とする。好ましい範囲は9 ~ 16%である。

Ti : 0.1 ~ 3.0 %

Ti は、強度を向上させるので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためには0.1%、好ましくは0.5%以上含有させる必要があるが、3.0%、より厳格には1.8%を超えると η 相 (Ni₃Ti) を析出して加工性および靱性を低下させるので、その含有範囲を0.1 ~ 3.0%とする。好ましい範囲は0.5 ~ 1.8%である。

Nb : 0.1 ~ 5.0 %

Nb は、C と結合して炭化物を形成して固溶化熱処理時の結晶粒の粗大化を防止するとともに、粒界の強化に寄与し、またマトリックスに固溶してこれを強化させ、加工硬化能を向上させるので、それらのために含有させる元素である。そ

これらの効果を得るには0.1%、好ましくは0.5%以上含有させる必要があるが、5.0%、より厳格には3.5%を超えると δ 相(Ni,Nb)を析出して加工性および靱性を低下させるので、その含有範囲を0.1~5.0%とする。好ましい範囲は0.5~3.5%である。

Fe: 0.1~5.0%

Feは、マトリックスに固溶してこれを強化するので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためには0.1%、好ましくは0.5%以上含有させる必要があるが、5.0%、より厳格には3.3%を超えると耐酸化性を低下させるので、その含有範囲を0.1~5.0%とする。好ましい範囲は0.5~3.3%である。

なお、MoとNbとFeを複合して用いれば、MoとNb、または、MoとFeの複合で用いるよりマトリックスの固溶強化と加工硬化を著しく増大させ、室温および高温において得られる引張最大強度を著しく高め、また高温における引張強度の極大が現れる温度を高温に移行させる効果も大きい。

REM: 0.007~0.10%

Y, Ce, ミッシュメタルなどの希土類元素の1種または2種以上であるREMは、熱間加工性および耐酸化性を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには、0.007%、好ましくは0.01%以上必要であるが、0.10%、より厳格には0.04%を超えると逆に熱間加工性および耐酸化性を低下させるので、その含有範囲を0.007~0.10%とする。好ましい範囲は0.01~0.04%である。

B: 0.001~0.010%、Mg: 0.0007~0.010%、Zr: 0.001~0.20%

B, MgおよびZrは、熱間加工性を向上させるとともに、粒界を強化するので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには、Bを0.001%、好ましくは0.002%、Mgを0.0007%、好ましくは0.001%、Zrを0.001%、好ましくは0.01%含有させる必要があるが、Bを0.010%、より厳格には0.004%、Mgを0.010%、より厳格には0.003%、Zrを0.20%、より厳格には0.03%を超えて含有さ

せると逆に熱間加工性および耐酸化性を低下させるので、その含有範囲を上記のとおりとする。好ましい範囲はBが0.002～0.004%、Mgが0.001～0.003%、Zrが0.01～0.03%である。

Co：残部

Coは、最密六方格子であるが、Niを含有させることにより面心立方格子、すなわちオーステナイトとなり、高い加工硬化能を示す。

次に、本発明のCo-Ni基耐熱合金の製造方法ならびに熱処理および加工条件を上記のとおりに限定した理由を説明する。

本発明のCo-Ni基耐熱合金の製造方法は、上記成分組成のCo-Ni基耐熱合金を冷間または温間加工で導入した拡張転位間の積層欠陥にMoなどの溶質原子を偏析させて転位運動を妨げることで転位の回復を抑制することによって強化させるものである。そのため、本発明のCo-Ni基耐熱合金材の製造方法においては、上記Co-Ni基耐熱合金を1000～1200℃で固溶化熱処理を施して組織を均質にし、もしくは1000℃以上の温度での熱間加工により結晶粒の微細化を図った後、加工率40%以上の冷間または温間加工を施して大量の転位を導入し加工硬化させる。また温間加工は固溶化熱処理または熱間加工後の冷却過程で行うことも可能である。その後500～800℃で0.1～50時間の時効熱処理をし、Mo、Feなどの溶質原子を拡張した転位の半転位間に取成された積層欠陥に偏析させて転位運動を妨げることで応力緩和、すなわち転位の回復を抑制する。

上記Co-Ni基耐熱合金の製造方法において、固溶化熱処理または熱間加工を1000～1200℃で行うのは、1000℃より低いと十分均質にならないばかりでなく、硬度も低くならず、加工が難しい。さらに転位の固着効果に寄与するMoなどの化合物の析出、それに起因する時効硬化性を低減させるおそれがある。また1200℃を超えると結晶粒が粗大化して靱性および強度が低下するからである。

さらに、固溶化熱処理をした後または熱間加工をした後加工率40%以上の冷間または温間加工を施しているのは、第3表および第1図に示すように40%より低いとMo、Feなどの溶質元素が拡張転位の積層欠陥に偏析して転位運動を

妨げることによる高い加工硬化能が発現しないし、またクリープ伸びが大きくなるからである。

また、加工率 40 % 以上の冷間または温間加工を施した後 500 ~ 800 °C で 0.1 ~ 50 時間の時効熱処理を施しているのは、第 4 表および第 2 図に示すように 500 °C より低く、また 0.1 時間より短いと十分強度が上昇せず、また 800 °C を超え、また 50 時間を超えると転位が回復して硬度および強度が低下し、クリープ伸びが大きくなるからである。

本発明の Co-Ni 基耐熱合金の製造方法の一例は、真空高周波誘導炉などを用いて通常の方法で溶製し、通常の鑄造方法で鑄造してインゴットを製造する。その後熱間加工をし、1000 ~ 1200 °C で固溶化熱処理を施した後、加工率 40 % 以上の冷間または温間加工を施し、その後 500 ~ 800 °C で 0.1 ~ 50 時間の時効熱処理を施すことである。

また、本発明の Co-Ni 基耐熱合金の用途は、エンジンの排気マニホールドなどの排気系部品、ガスタービン周辺機器、炉室材、耐熱ばね、耐熱ボルトなどのインコネル X 750 またはインコネル X 718 を用いていた用途およびこれら以上の高温で用いる用途である。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の Co-Ni 基耐熱合金の冷間加工率と室温引張強度およびクリープ伸びとの関係を示すグラフである。

第 2 図は本発明の Co-Ni 基耐熱合金の時効熱処理温度と室温引張強度およびクリープ伸びとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例 1

下記第 1 表に示した成分組成の本発明例および比較例の合金を真空高周波誘導炉を用いて通常の方法で溶製し、通常の鑄造方法で鑄造して 30 kg のインゴットを得た。これらのインゴットを熱間鍛造により直径 35 mm の丸棒にした。そ

の後比較例 4 を除く他のものを 1 1 0 0 °C で固溶化熱処理をし、加工率 8 5 % の冷間加工を施して直径 1 3 . 6 mm の丸棒とし、その後 7 2 0 °C × 4 時間の時効処理を行った。また比較例 4 は、1 0 5 0 °C の固溶化熱処理後、加工率 3 0 % 、7 2 5 °C × 1 6 h の時効処理を行った。これらの素材から平行部の直径が 8 mm の引張試験片を切り出し、室温で引張試験をして引張強度を測定した。また平行部の直径が 6 mm で評点間距離 3 0 mm のクリープ試験片を切り出し、7 0 0 °C で 3 3 0 M P a の応力を付加して 1 0 0 0 時間後の伸びを測定するクリープ試験を行った。これらの結果を第 2 表に示す。

第1表

		(重量%)															
No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Nb	Fe	REM	B	Mg	Zr	Co		
本発明例		1	0.02	0.2	0.5	29.5	14.0	12.1	—	0.8	1.6	2.4	—	—	—	残	
		2	0.01	0.1	0.3	30.3	15.8	—	13.6	0.7	1.5	2.1	—	—	—	残	
		3	0.01	0.2	0.6	27.2	13.3	14.3	—	0.7	1.7	4.1	—	0.002	0.001	—	残
		4	0.01	0.3	0.3	32.0	15.9	14.4	1.8	0.8	1.8	0.5	—	0.002	—	0.01	残
		5	0.02	0.1	0.5	42.3	16.1	16.5	4.7	0.6	4.0	2.1	—	—	0.002	0.02	残
		6	0.01	0.2	0.4	30.1	17.8	10.2	—	1.5	1.9	1.9	0.02	0.003	—	—	残
		7	0.02	0.1	0.5	30.8	16.0	9.6	2.3	1.8	2.4	3.0	0.01	0.0003	0.002	—	残
		8	0.02	0.1	0.6	30.4	13.9	13.7	1.9	1.2	0.5	2.3	—	0.002	—	—	残
		9	0.02	0.2	0.4	33.6	16.2	15.1	3.0	1.0	1.2	2.0	—	0.003	—	—	残
		10	0.01	0.2	0.5	29.7	15.5	14.0	—	0.7	1.5	1.8	—	0.002	0.001	0.01	残
		11	0.01	0.1	0.3	30.9	16.0	13.8	—	0.9	1.4	2.2	—	0.002	—	—	残
比較例		1	0.01	0.2	0.3	30.2	21.0	10.1	—	0.8	1.6	2.1	—	0.003	—	残	
		2	0.02	0.2	0.4	31.9	20.2	14.6	1.8	1.0	3.2	2.0	—	0.002	0.001	—	残
		3	0.01	0.1	0.1	20.6	19.8	5.2	—	0.1	0.2	0.3	—	—	—	—	残
		4	0.04	0.2	0.7	73.0	15.0	—	—	2.5	0.9	6.8	Al:0.8				—

比較例4は、インコネルX750である。

第 2 表

	No.	室温引張強度 (k g f / mm ²)	1 0 0 0 時間後のクリープ伸び (%) 条件 : 7 0 0 ° C 3 3 0 M P a
本 発 明 例	1	2 2 5	1 . 1
	2	2 3 8	0 . 9
	3	2 4 6	0 . 9
	4	2 5 7	0 . 8
	5	2 8 3	0 . 7
	6	2 3 0	1 . 0
	7	2 6 4	0 . 8
	8	2 6 1	0 . 8
	9	2 7 2	0 . 8
	1 0	2 1 9	1 . 1
	1 1	2 2 3	1 . 1
比 較 例	1	2 0 3	1 . 6
	2	冷間加工で割れ発生	—
	3	1 7 1	1 . 9
	4	1 4 8	2 . 4

実施例 2

上記第 1 表の本発明例 No. 6 の合金の直径 3 5 mm の丸棒を 1 1 0 0 ° C で固溶化熱処理をし、加工率 3 5 %、4 5 %、6 0 % の冷間加工を施した（比較例 5、本発明例 1 2、1 3）後、7 2 0 ° C × 4 時間の時効処理を行った。これらの素材から上記実施例 1 と同様の引張試験片およびクリープ試験片を切り出し、実施例 1 と同様な条件で引張試験およびクリープ試験をして引張強度およびクリープを測定した。その結果を下記第 3 表および第 1 図に示す。

第 3 表

比較例 5	冷間加工率 (%)	室温引張強度 (k g f /mm ²)	1 0 0 0 時間後の クリープ伸び (%)
	3 5	1 6 2	3 . 8
本発明例 1 2	4 5	1 8 9	1 . 9
本発明例 1 3	6 0	2 0 1	1 . 2
本発明例 6	8 5	2 3 0	1 . 0

クリープ伸びは、700℃、330MPaの条件で実施したクリープ試験で測定した。

実施例 3

上記第 1 表の本発明例 No. 1 0 の合金の直径 3 5 mm の丸棒を 1 1 0 0 ℃ で固溶化熱処理をし、加工率 8 5 % の冷間加工を施した後、下記第 4 表に示す条件の時効処理を行った（比較例 6、7、本発明例 1 4、1 5）。これらの素材から上記実施例 1 と同様の引張試験片およびクリープ試験片を切り出し、実施例 1 と同様な条件で引張試験およびクリープ試験をして引張強度およびクリープを測定した。その結果を下記第 4 表および第 2 図に示す。

第 4 表

	時効処理温度 (℃)	加熱時間 (h r)	室温引張強度 (k g f /mm ²)	1 0 0 0 時間後の クリープ伸び (%)
比較例 6	4 5 0	1 6	1 8 3	2 . 1
本発明例 1 4	5 5 0	3 2	2 1 1	1 . 2
本発明例 1 5	6 5 0	1 6	2 2 7	1 . 1
本発明例 1 0	7 2 0	4	2 1 9	1 . 1
比較例 7	8 5 0	4	1 3 4	4 . 8

クリープ伸びは、700℃、330MPaの条件で実施したクリープ試験で測定した。

第 1 表および第 2 表の結果によると、本発明例は、室温引張強度が 2 1 9 ～ 2

83 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが0.7~1.1%であった。

これに対して、Cr含有量が本発明より多い比較例1は、室温引張強度が本発明例の93%以下の203 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが本発明例の1.4倍以上であった。

さらに、Cr含有量が本発明より多く、Moが比較例1より多い比較例2は、冷間加工で割れが発生し、室温引張強度およびクリープ伸びを測定することができなかった。

また、Cr含有量が本発明より多く、Mo含有量が本発明より少ない比較例3は、室温引張強度が本発明例の78%以下の171 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが本発明の1.7倍以上であった。

また、インコネルX750の比較例4は、室温引張強度が本発明例の68%以下の148 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが本発明例の2倍以上であった。

第3表の結果によると、本発明の冷間加工率より低い冷間加工率が35%の比較例5は、室温引張強度が本発明例12、13、6より低く、162 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが本発明例12、13、6よりも大きく3.8%であった。これらの結果から冷間または温間加工の加工率は40%以上にする必要があることが分かった。

さらに、第4表の結果によると、本発明の時効処理温度より低い時効処理温度が450℃の比較例6は、室温引張強度が本発明例よりも低く、183 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが本発明例よりも大きく2.1%であった。また本発明の時効処理温度より高い温度で処理した比較例7は、室温引張強度が本発明例よりも低く134 kgf/mm²であり、またクリープ伸びが本発明例よりも大きく4.8%であった。

これらの結果から時効処理温度は、500~800℃の範囲である必要があることが分かった。

以上のように、本発明のCo-Ni基耐熱合金は、従来から用いられていたNi基超耐熱合金より室温における強度が高いとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さいという優れた効果を奏する。また本発明の製造方法は、上記

N i 基超耐熱合金より室温における強度が高いとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さいC o - N i 基耐熱合金材を製造することができるという優れた効果を奏する。

請求の範囲

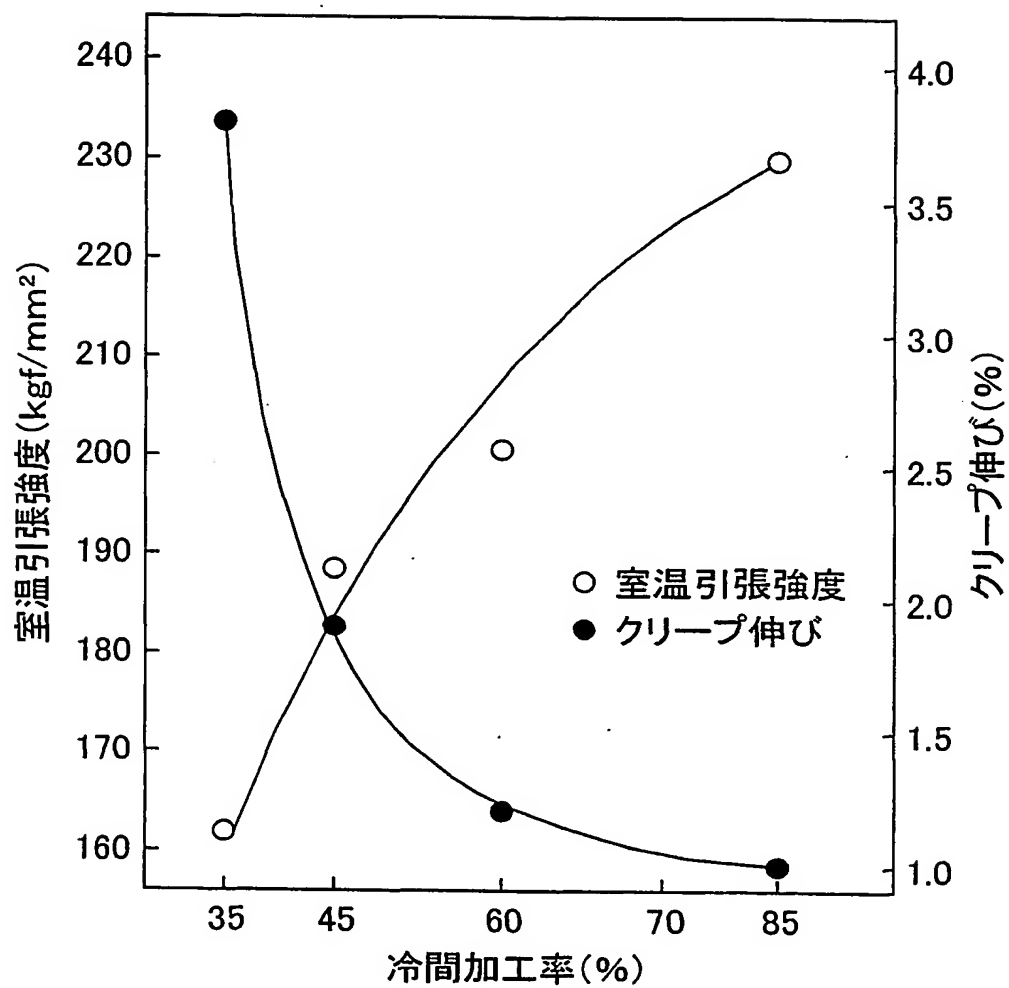
1. 重量%で、C : 0.05%以下、Si : 0.5%以下、Mn : 1.0%以下、Ni : 25~45%、Cr : 13%以上18%未満、MoとWの1種または2種で $Mo + 1/2W$: 7~20%、Ti : 0.1~3.0%、Nb : 0.1~5.0%およびFe : 0.1~5.0%を含有し、残部がCoおよび不可避免の不純物からなることを特徴とするCo-Ni基耐熱合金。
2. 更にREM : 0.007~0.10重量%を含有することを特徴とする請求項1に記載のCo-Ni基耐熱合金。
3. 更に、重量%で、B : 0.001~0.010%、Mg : 0.0007~0.010%およびZr : 0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載のCo-Ni基耐熱合金。
4. 更に、重量%で、REM : 0.007~0.10%を含有するとともに、B : 0.001~0.010%、Mg : 0.0007~0.010%およびZr : 0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載のCo-Ni基耐熱合金。
5. 重量%で、C : 0.05%以下、Si : 0.5%以下、Mn : 1.0%以下、Ni : 25~45%、Cr : 13~18未満%、MoとWの1種または2種で $Mo + 1/2W$: 7~20%、Ti : 0.1~3.0%、Nb : 0.1~5.0%およびFe : 0.1~5.0%を含有し、残部がCoおよび不可避免の不純物からなる合金を1000~1200℃で同溶化熱処理を施した後または上記温度での熱間加工を施した後、加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、その後500~800℃で0.1~50時間の時効熱処理を施すことを特徴とするCo-Ni基耐熱合金の製造方法。

6. 前記合金は、更にREM：0.007～0.10重量％を含有することを特徴とする請求項5に記載のCo-Ni基耐熱合金の製造方法。

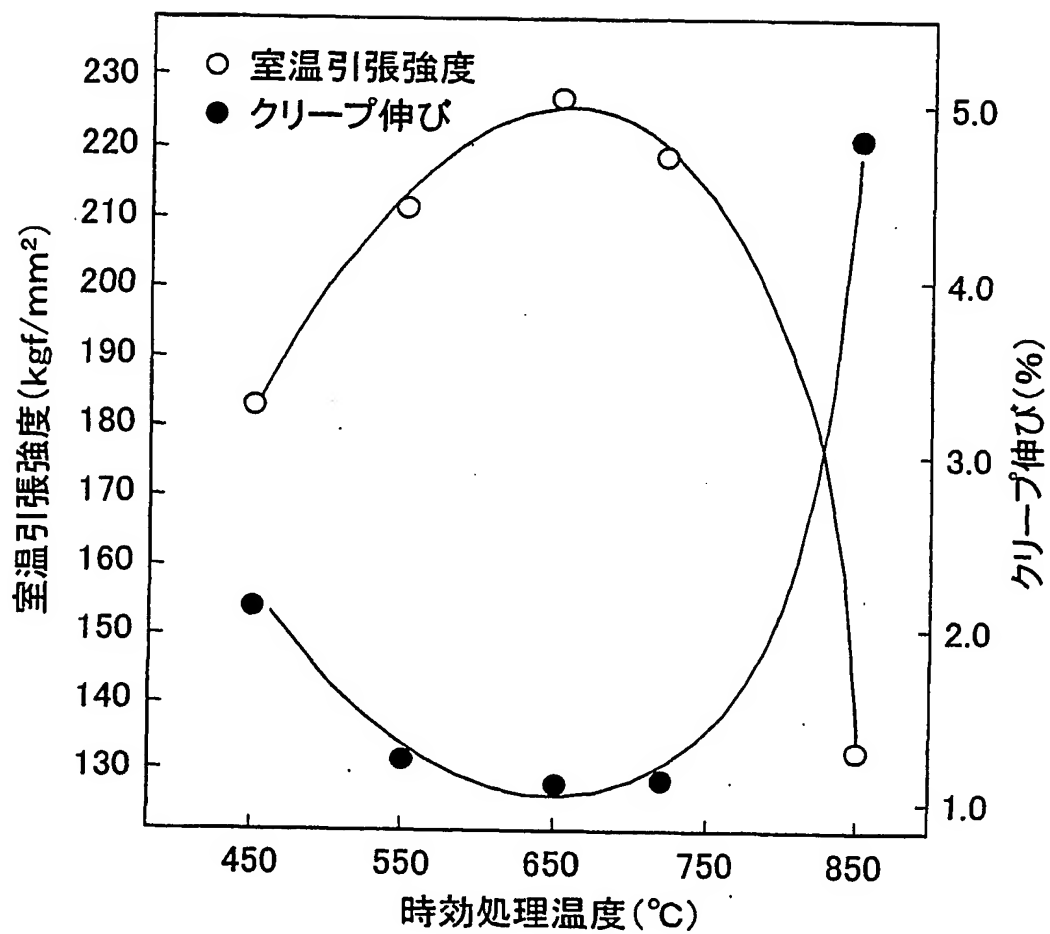
7. 前記合金は、更に、重量％で、B：0.001～0.010％、Mg：0.0007～0.010％およびZr：0.001～0.20％のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項5に記載のCo-Ni基耐熱合金の製造方法。

8. 前記合金は、更に、重量％で、REM：0.007～0.10％を含有するとともに、B：0.001～0.010％、Mg：0.0007～0.010％およびZr：0.001～0.20％のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項5に記載のCo-Ni基耐熱合金の製造方法。

第 1 図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C 19/07, C22F 1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C 19/07, C22F 1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5476555 A (SPS Technologies, Inc.), 19 December, 1995 (19.12.95), columns 37 to 40 & JP 6-212325 A	1-8
A	JP 63-30384 B2 (Mitsubishi Metal Corporation), 17 June, 1988 (17.06.88), page 1 (Family: none)	1-8
A	Akitsugu FUJITA et al., "Improvement of Creep Rupture Ductility in Ni Base Superalloy Nimonic 80A and Its Material Properties", ISIJ International, March, 1998, Vol.38, No.3, pages 291 to 299	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2001 (10.12.01)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2001 (18.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/08104

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 19/07
C22F 1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 19/07
C22F 1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS
WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5476555 A (SPS Technologies, Inc.) 19. 12月. 1995 (19. 12. 95), 第37-40欄 & JP 6-212325 A	1-8
A	JP 63-30384 B2 (三菱金属株式会社) 17. 6月. 1988 (17. 06. 88), 第1頁, (ファミリーなし)	1-8
A	Akitsu FUJITA et al. Improvement of Creep Rupture Ductility in Ni Base Superalloy Nimonic 80A and Its Material Properties, ISI International, March 19	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 12. 01

国際調査報告の発送日

18.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小 柳 健 悟



4K

8417

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)